

⑫ 公開特許公報(A) 平4-181766

⑪ Int. Cl.⁸ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成4年(1992)6月29日
 H 01 L 27/04 C 7514-4M
 21/3205
 // H 01 L 29/46 Z 7738-4M H 01 L 21/88 S
 7353-4M
 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 電子部品

⑯ 特 願 平2-308786

⑰ 出 願 平2(1990)11月16日

⑱ 発 明 者 阿 部 和 秀 神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社東芝柳町工場内
 ⑱ 発 明 者 豊 田 啓 神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社東芝柳町工場内
 ⑱ 発 明 者 富 田 広 神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社東芝柳町工場内
 ⑱ 発 明 者 今 井 基 真 神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社東芝柳町工場内
 ⑱ 発 明 者 横 手 ゆ かり 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
 研究所内
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑

明 細 書

1. 発明の名称

電子部品

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に、下地電極を介して形成されたペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体層が形成された電子部品において、

前記下地電極が、Ptを主体とし、Ti、Zr、Ta、W、Mo及びNbの少なくとも一種を含有することを特徴とする電子部品。

(2) 前記下地電極は、拡散防止用の導電層を介して基板上に形成されていることを特徴とする請求項1記載の電子部品。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、薄膜コンデンサ等の電子部品に係り、特にペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体薄膜を用いた電子部品に関する。

(従来の技術)

最近強誘電体薄膜を使用した電子部品の開発が目ざされている。

例えば、ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ(DRAM)をはじめとする、半導体集積回路の大容量化、高集積化がすすむにつれ、メモリセルにおいてコンデンサが占める面積の割合が大きくなってきている。このため、例えば4MビットDRAMにおいては、メモリ・セル内のコンデンサとして、スタック型、トレンチ型等の3次元構造が採用されるようになってきているが、今後さらに集積化が進むことが予想されており、メモリ・セルの構造はますます複雑になることが予想されている。

これに対し、シリコンの酸化物や窒化物を誘電体として使用する替わりに、大きな誘電率をもつ誘電体を使用することにより、コンデンサの構造を簡単にするのが検討されている。例えば典型的な強誘電体であるジルコン酸チタン酸鉛(PZT)の誘電率は500以上であり、小さな電極面積であっても大きな電荷を蓄積することが可能である。

また強誘電体コンデンサを使って、不揮発性のRAMを作ることにも検討されている。これは強誘電体は電界と分極の間にヒステリシス特性を持つことを利用したもので、強誘電体コンデンサには電圧をゼロに戻しても印加した電圧の向きに応じた残留分極が保持される。減極に残留する電荷の向きを例えば“0”と“1”に対応させることにより、強誘電体コンデンサにデジタル情報を記憶させることができる。

これ以外にも、強誘電体薄膜を使用した電子部品として、薄膜コンデンサ、無電センサ薄膜圧電振動子、薄膜光導波路をあげることができる。

従来強誘電体としてはチタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸バリウム、チタン酸ビスマスなどを薄膜にしたものが使用されており、この強誘電体薄膜の両面を電極で挟んだ構造のものが使用されている。強誘電体薄膜は、ゾル-ゲル法、スパッタリング法、MOCVD法等によって形成することができ、抗電界と仕様電圧の関係で3000Åから10000Å程度の厚さで使用されることが多い。

ロクロア構造の結晶が生成し易いためである。従って高い誘電率、強誘電性などの所望の特性が得られなかった。

本発明は以上の点を考慮してなされたもので、ペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体層を得やすい構造を有する電子部品を提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

（発明を解決するための手段及び作用）

本発明は、基板の上に、下地電極を介して形成された、ペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体層が形成された電子部品において、前記下地電極が、Ptを主体とし、Ti、Zr、Ta、W、Mo及びNbの少なくとも一種を含有することを特徴とする電子部品であり、この下地電極を用いることで、その上に形成される誘電体層はペロブスカイト型の結晶構造をとり易くなる。

基板の形態としては、上記の組成を有する下地電極金属の板でも良く、または絶縁体基板やSi等の半導体基板の上に上記の組成を有する金属の薄

ところで強誘電体薄膜を挟む電極、特に基板側に位置する下地電極の材料としては、現在白金が最も多く使用されている。その理由は、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸バリウム、チタン酸ビスマスなどの複合酸化物が大きな強誘電性を示すのには、ペロブスカイト型、層状ペロブスカイト型、タングステンブロンズ型などの結晶構造をとることが必要であり、これらの酸化物が結晶化するのには最低でも400-500℃の温度が必要とされているためである。白金は、これらの酸化物と反応しにくい数少ない金属の一つであるため、薄膜成長の際の下地としてしばしば使用され、薄膜形成後はそのまま強誘電体コンデンサの電極として使用されている。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら白金を用いた場合でも酸化物との反応性は^抑止できるが、強誘電性を示す薄膜が得にくいという問題があった。これは例えばチタン酸ジルコン酸鉛では強誘電性を示すペロブスカイト型の結晶構造に代え、強誘電性を示さないパイ

ロブスカイト型を形成したものでも良い。絶縁体基板としては、サファイアや酸化マグネシウム、チタン酸ストロンチウムなどの単結晶やシリコン単結晶、表面に酸化膜の付いているシリコン単結晶などをあげることができる。

ペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体材料としては、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸鉛などのチタン酸塩や、チタン酸ジルコン酸鉛、PLZTなどのチタン酸ジルコン酸塩などの強誘電体があげられる。

さて下地電極であるが、膜状とする場合、最低でも200Å以上が必要である。あまり薄いと基板の影響が現われ、例えばSi基板を用いた場合、Siが電極中に拡散し下地電極表面にSiの酸化層ができるなどで下地電極の効果が薄れる。

下地電極を構成する主体は白金(Pt)であり、結晶化に必要な温度領域で酸化物との反応性が低く、誘電体膜が形成しやすい。添加するTi、Zr、Ta、W、Mo及びNbの少なくとも一種の元素は、ペ

ロブスカイト型の結晶を得るために必要であり、少なくとも1μm以上であることが好ましい。あまり多いとPIの効果が低下するため、多くても35μmまでであることが望ましい。

また下地電極と基板との間に拡散防止用の導電層を介在させることもできる。誘電体層の結晶化のための高温下で、基板側から電極への拡散、例えばSi基板からのSiの拡散を防止することで、誘電体層のペロブスカイト型化という下地電極の効果を保護することができる。更に下地電極と基板との接着性向上を図ることもできる。これも200Å以上程度が好ましい。あまり厚くてもかえって剥離等の問題が生じるため、実用上は2000Å以下が好ましい。この導電層は特に限定されないが金属、窒化物、炭化物、珪化物、硫化物等が挙げられ、TiN、TaSi等の下地電極を構成する元素を構成元素として含有するものが好ましい。下地電極と一体的に電極となり、例えば半導体基板に設けられたトランジスタなどの素子に電気的に接続されるため、導電率は高い方がよい。

せた。第1表に白金チタン薄膜のスパッタリングの条件を示す。

第1表 白金チタンのスパッタリング条件

| | |
|-------|---|
| 方式 | 2元RFマグネトロンスパッタ |
| ターゲット | 1) 水冷Cu製プレートに、Inでボンディングされた直径5インチの白金ターゲット 2) 水冷Cu製プレートに、Inでボンディングされた直径5インチのチタンターゲット |

| | |
|--------|--------|
| 基板温度 | 室温 |
| スパッタガス | アルゴン |
| ガス圧 | 0.8 Pa |
| 基板距離 | 135mm |
| スパッタ時間 | 40分 |

白金のターゲットに印加する高周波電力は300Wとし、チタンに印加する電力を0Wから450Wまで変えて、何種類かの異なる比率を有する白金チタン基板を作製した。このようにして得られた白金チタン膜の組成は、白金チタン膜を王水と

本発明電子部品は、上記下地電極上にペロブスカイト型の誘電体層が形成された構造を有していれば良く、例えば薄膜コンデンサ、無電センサ、圧電振動子、光導波路、圧電フィルタなどがあげられる。またこのコンデンサを具備した半導体素子も挙げられる。この場合、用いる基板はSi等の半導体基板であり、その基板内にはトランジスタなどの素子が作りこまれていることになる。

(実施例)

以下に本発明の実施例を説明する。

まずシリコン単結晶基板の表面を熱酸化し、シリコン酸化膜を形成したものを基板として使用した。この表面を十分洗浄し、清浄化した上にRFマグネトロンスパッタリング法によりチタンを含む白金の薄膜を形成した。この際、白金のターゲットとチタンのターゲットを個別に用意し、それぞれのターゲットから同時にスパッタすることにより白金・チタンの金属膜を形成した。白金とチタンの比率は、二つのターゲットに印加する高周波電力の比率を独立に制御することにより変化さ

フ化水素酸との混合溶液により溶かし、誘導結合プラズマ発光分光分析法で白金とチタンの比率を定量分析することにより調べた。

次に上述した方法で作製した白金チタン同時スパッタ膜の上に、RFマグネトロンスパッタリング法により強誘電体の薄膜を成長させた。ターゲットとしては、ジルコニウム酸チタン酸鉛 $Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_3$ の粉末を1200℃で焼結したものを使用した。また、成膜中に生じる鉛原子（もしくは酸化鉛）の再蒸発による組成ずれを補償するため、酸化鉛 PbO の焼結体をターゲットとし、ジルコニウム酸チタン酸鉛のターゲットと併せて2元スパッタリング法を使用した。第2表にジルコニウム酸チタン酸鉛のスパッタリング条件を示す。

第2表 ジルコニウム酸チタン酸鉛のスパッタリング条件

| | |
|-------|---|
| 方式 | 2元RFマグネトロンスパッタ |
| ターゲット | 1) 水冷Cu製プレートに、Inでボンディングされた直径5インチのジルコニウム酸チタン酸鉛 $Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_3$ |

Ti_{10}O_3 の焼結体ターゲット

2) 水冷Cu製プレートに、Inでボンディングされた直径5インチの酸化鉛 PbO 焼結体ターゲット

基板温度 500℃
 スパッタガス (アルゴン流量)/(酸素流量)=80/20
 ガス圧 1.2 Pa
 基板距離 135 mm
 高周波電力 1) ジルコン酸チタン酸鉛: 400 W
 2) 酸化鉛: 200 W
 スパッタ時間 8時間

上述した条件で作製したジルコン酸チタン酸鉛薄膜について、その結晶構造を調べるためにX線回折を行った。X線の波長としては $\text{CuK}\alpha$ を使用した。

第1図(A)に、白金とチタンの比率 $\text{Ti}/\text{Pt}=0$ の基板の上に上記の条件で作製したジルコン酸チタン酸鉛のX線回折パターンを示す。所望のペロブスカイト型構造($a=4.1\text{ \AA}$ の立方格子、もしくはこれが傾かた歪んだ構造)からの回折は得ら

れている。そのかわりに白金だけの基板を使用したときには強く現れていたパイロクロア構造からの回折と思われるピークは消滅し、得られたジルコン酸チタン酸鉛はほぼペロブスカイトの単相となっているものと考えられる。なお $2\theta=39.9^\circ$ ($d=2.25\text{ \AA}$)および $2\theta=46.4^\circ$ ($d=1.95\text{ \AA}$)に見られるピークはジルコン酸チタン酸鉛の薄膜が薄いためにこれを透過して、下地の白金膜から回折したX線が観察されているものと考えられる。

なおこれらの薄膜に電極として金を蒸着し、強誘電体薄膜を金属で挟みコンデンサ構造にしたものを作製した。コンデンサの電極面積は $200\text{ }\mu\text{m}\times 200\text{ }\mu\text{m}$ 、強誘電体薄膜の厚さは $0.7\text{ }\mu\text{m}$ である。ソーヤタワー回路で評価したところ、強誘電体に特有なヒステリシス曲線がいずれの試料においても観察された。第2図にソーヤタワー回路で評価した、白金とチタンの比率が $\text{Ti}/\text{Pt}=0.149$ である基板の上に成膜された、ジルコン酸チタン酸鉛のD-Eヒステリシス曲線を示す。この膜においては、残留分極が 0.18 C/m^2 、抗電界が 6.5 V/

れず、室なりにパイロクロア構造からの回折と思われるピークが現れている。なお $2\theta=40^\circ$ に見られるピークはジルコン酸チタン酸鉛の薄膜が薄いためにこれを透過して、下地の白金膜から回折したX線が観察されているものと考えられる。さらにこの薄膜の上に電極として金を蒸着し、 $200\text{ }\mu\text{m}\times 200\text{ }\mu\text{m}$ の電極面積を持つコンデンサを作製し、このコンデンサについてソーヤタワー回路で電気変位Dと電界Eの関係を 50 Hz で評価したところ、強誘電体に特有なヒステリシス曲線は観察されなかった。

第1図(B)から第1図(F)に、白金とチタンの比率 $\text{Ti}/\text{Pt}=0.017, 0.135, 0.149, 0.165, 0.217$ である基板の上に、上記の条件と同一の条件で作製したジルコン酸チタン酸鉛のX線回折パターンを示す。いずれのパターンにおいても、ペロブスカイト型構造からの回折と考えられるピークとして、 $(100)(110)(111)(200)(210)(211)$ の各面から回折と考えられるピークがみられ、所望のペロブスカイト型の結晶構造が得ら

μm であった。

第1図(G)および第1図(H)に、白金とチタンの比率 $\text{Ti}/\text{Pt}=0.316$ および 0.471 である基板の上に、上記の条件と同一の条件で作製したジルコン酸チタン酸鉛のX線回折パターンを示す。基板として $\text{Ti}/\text{Pt}=0.316$ の比率の白金チタン膜を使用したものは Pb_2O_3 のピークが強く、一方 $\text{Ti}/\text{Pt}=0.471$ の比率の白金チタン膜を使用したものは $\text{PbO}_{1.4}$ のピークが強く現れた。しかしながら、所望のジルコン酸チタン酸鉛のペロブスカイト型の結晶構造はほとんど得られなかった。

なおこれらの薄膜に電極として金を蒸着し、コンデンサ構造にしたものをソーヤタワー回路で評価したところ、漏れ電流が大きすぎるために強誘電体に特有なヒステリシス曲線は観察されなかった。

以上の実験結果を第3表にまとめた。

(追加)

同様にして $\text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Mo}$ を含む白金の薄膜を2元RFマグネトロンスパッタリング法により

作製し、ジルコン酸チタン酸鉛の下地電極として使用した。作製された下地電極膜の組成 (Ptと各金属元素との比率)、その上に形成されたジルコン酸チタン酸鉛の結晶構造、強誘電特性の有無について第3表に示す。いずれの元素についても強誘電性を有するジルコン酸チタン酸鉛の薄膜形成に効果があることが確認された。

以下余白

第3表 (Ti, Nb, W, Mo)/Ptの比率と結晶構造、強誘電特性の関係

| 下地電極 (合金) | 比 率 | 結 晶 構 造 | 強誘電特性 |
|--------------|-------|--------------------------------|-------|
| Ti/Pt | 0.000 | パイロクロア | なし |
| " | 0.017 | ペロブスカイト | あり |
| " | 0.135 | ペロブスカイト | あり |
| " | 0.149 | ペロブスカイト | あり |
| " | 0.165 | ペロブスカイト | あり |
| " | 0.217 | ペロブスカイト | あり |
| " | 0.316 | Pb ₃ O ₄ | なし |
| " | 0.471 | PbO _{1.44} | なし |
| Nb/Pt | 0.139 | ペロブスカイト | あり |
| Ta/Pt | 0.099 | ペロブスカイト | あり |
| W/Pt | 0.106 | ペロブスカイト | あり |
| Mo/Pt | 0.179 | ペロブスカイト | あり |

Tiの場合、1at%~30at%程度が適量と考えられる。

次にPt/Tiと同様にPt/Zrの場合についても誘電体層を下記の条件で作成した。

第4表 白金ジルコニウムのスパッタリング条件

| | |
|-------|--|
| 方式 | 2元RFマグネトロンスパッタ |
| ターゲット | 1) Cuプレートにインジウム・ボンディングされた直径5インチの白金円板 2) Cuプレートにインジウム・ボンディングされた直径5インチのジルコニウム円板 |

基板温度 室温

雰囲気 アルゴンガス、0.8Pa

スパッタ時間 40分

白金のターゲットに印加する高周波電力を300Wに固定し、ジルコニウムのターゲットに印加する電力を0Wから350Wまで変化させて様々な組成比の白金ジルコニウム基板を作成した。組成はICPプラズマ分光法による定量分析で決定した。

また、X線回折法でPt(fcc)構造の有無とその格子定数を調べたところ、ジルコニウムのターゲ

ットに印加する電力が0Wから250Wの範囲で主相としてPt(fcc)構造が得られた。また、印加電力0Wで格子定数は2.27Åであった。そして格子定数はジルコニウムのターゲットに印加する電力の増大と共に線形に増加し、250Wでは2.33Åになった。

次に上述の方法で作成した白金ジルコニウム薄膜上にRFマグネトロンスパッタリング法によりジルコン酸チタン酸鉛の薄膜を成長させた。この際、ジルコン酸チタン酸鉛[Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃]の焼結体ターゲットと酸化鉛PbOの焼結体ターゲットを個別に用意し、2ターゲットによる同時スパッタリングをおこなった。酸化鉛ターゲットは鉛の蒸発による組成ずれを補償するために用いている。第5表にジルコン酸チタン酸鉛薄膜のスパッタリング条件を示す。

第5表 ジルコン酸チタン酸鉛のスパッタリング条件

| | |
|-------|--------------------|
| 方式 | 2元RFマグネトロンスパッタ |
| ターゲット | 1) Cuプレートに樹脂ボンディング |

された直径5インチのジルコン酸チタン酸鉛 $[Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_3]$ の焼結体円板

2) Cuプレートに樹脂ボンディングされた直径5インチの酸化鉛 PbO の焼結体円板

基板温度 650℃

高周波電力 1) ジルコン酸チタン酸鉛: 400W
2) 酸化鉛: 250W

雰囲気 アルゴン・酸素混合ガス〔流量比 $O_2/(Ar+O_2)=0.2$ 〕1.0Pa

スパッタ時間 8時間

上述の同時スパッタリングで作成した試料の結晶構造をX線回折計を用いて調べた。単色X線としてCuの $K\alpha$ 線を使用した。

第3図(A)に組成比 $Zr/Pt=0$ の白金ジルコニウム基板上に作成したジルコン酸チタン酸鉛のX線回折チャートを示す。所望のペロブスカイト構造(格子定数 4.1Å の立方晶、またはこれが僅かに歪んだ構造)は得られず、パイロクロア相のピー

クが現れた。なお、 $Pt(111)$ のピークは下地基板のものである。この試料上に金/クロム電極を蒸着し、交流電場に対する誘電分極の変化を測定したが、十分な絶縁性がなく、強誘電体に特有のヒステリシス環は観察されなかった。

以上のように組成比 Zr/Pt が0.002, 0.108, 0.235ではペロブスカイト構造が得られ、強誘電性も確認された。一方、組成比 Zr/Pt が0および0.294ではペロブスカイト構造が得られず、強誘電性も観察されなかった。従って Zr の場合は $Zr/Pt=0.002\sim0.28$ 程度が好ましいことがわかる。

次に第5図に示すような、放散防止用の導電層を形成した実施例について詳細に説明する。

第5図は本発明の薄膜コンデンサ構造の模式図である。工程と合わせて説明する。

第3図(B)から第3図(D)に組成比 $Zr/Pt=0.002, 0.108, 0.235$ の白金ジルコニウム基板上に上述の同時スパッタで作成したジルコン酸チタン酸鉛のX線回折チャートを示す。いずれのパターンでも所望のペロブスカイト構造による回折ピークが観察された。なお、 $Pt-Zr(fcc)(111)$ のピークは下地基板のものである。これらの薄膜表面に一边 $200\mu m$ の正方形の金/クロム電極を蒸着し、ソーヤタワール回路を用いて交流電場に対する誘電分極の変化を測定したところ、3試料すべてで強誘電体に特有のヒステリシス環が観察された。

第6図に $Zr/Pt=0.108$ の試料のD-Eヒステリシス環を示した。この図では残留分極 $1.43C/m^2$ 、抗電場 $1.92MV/cm$ であった。

第3図(E)に組成比 $Zr/Pt=0.294$ の白金ジル

コニウム基板上に作成したジルコン酸チタン酸鉛のX線回折チャートを示す。所望のペロブスカイト構造は得られず、ジルコニア(ZrO_2)などが生成した。なお、 $Pt-Zr(fcc)(111), (200)$ のピークは下地基板のものである。この試料上に金/クロム電極を蒸着し、交流電場に対する誘電分極の変化を測定したが、十分な絶縁性がなく、強誘電体に特有のヒステリシス環は観察されなかった。

表6 窒化チタニウムのスパッタリング条件

ターゲット 水冷Cu製プレートにボンディングされた直径4インチのTiターゲット

基板温度 200℃

ガス Ar/N_2

ガス圧 0.5Pa

基板ターゲット 135mm
ト間距離

高周波電力 400W

厚さ 1000Å

次に窒化チタニウム薄膜上にRFマグネトロンスパッタリング法により白金とチタニウムから成

る下地電極層を形成した。この際、白金のターゲットとチタニウムのターゲットは個別に用意し、それぞれのターゲットから同時にスパッタリングすることにより白金とチタニウムから成る金属薄膜を形成した。白金とチタニウムの含有比率は、各々のターゲットに印加する高周波電力量により制御した。スパッタ条件を表7に示す。

表7 白金チタニウムのスパッタリング条件

| | |
|-------------|--|
| ターゲット | ① 水冷Cu製プレートにボンディングされた直径4インチのPtターゲット ② 水冷Cu製プレートにボンディングされた直径4インチのTiターゲット |
| 基板温度 | 600℃ |
| ガス | Ar |
| ガス圧 | 0.5 Pa |
| 基板-ターゲット間距離 | 135mm |
| 高周波電力 | ① Pt: 400W ② Ti: 0~400W |

窒化チタニウム層を形成しない比較例ではチタニウム含有量が0atm%ではかなり弱く、チタニウム量が増えると強度は高くなった。窒化チタニウム層を形成した実施例では剥離強度はチタニウム含有量が0atm%から50atm%まで比較例よりも強度は高かった。これより窒化チタニウム層がシリコン基板と下地電極層との密着強度を大きくする作用があることが判明した。またその作用はチタニウムの含有率によりさらに強固となる。

次にこの下地電極層上に、RFマグネトロンスパッタリング法によりチタン酸ジルコン酸鉛の強誘電体薄膜を成長させた。ターゲットとしてはチタン酸ジルコン酸鉛の粉末 $Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_3$ を1200℃で焼結し4"φに加工したものを用い、水冷されたCu製プレートにボンディングした。さらに成膜時の鉛の欠乏を補償するため、酸化鉛 PbO の焼結体をターゲットとしてチタン酸ジルコン酸鉛と同時スパッタを行なった。スパッタ条件を表8に示す。

表8 チタン酸ジルコン酸鉛のスパッタ

厚さ 2000Å

こうして白金とチタニウム含有量の異なる下地電極層を数種類作成した。白金とチタニウムの比率は、金属薄膜を王水とフッ化水素酸との混合溶液によって溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析法で定量した。

上述した方法で作成した白金とチタニウムから成る下地電極層について、結晶構造と配向性をX線回折により評価した。比較例として、シリコン単結晶基板の表面に白金とチタニウムから成る下地電極層を形成したものを作成した。

X線回折パターンから、チタニウム含有量が0atm%から50atm%まですべて(111)配向したPt-Ti薄膜であった。しかし(222)ピークのロッギングカーブの半値全幅は、窒化チタニウム層を形成しない比較例では約4°なのに対し、窒化チタニウム層を形成した実施例では約2°であり、窒化チタニウム層を形成することにより下地電極層の配向性が向上することがわかった。さらにこれらの試料の薄膜の剥離強度を測定したところ、

リング条件

| | |
|-------------|---|
| ターゲット | ① 水冷Cu製プレートにボンディングされた直径4インチのチタン酸ジルコン酸鉛 $Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_3$ 焼結体 ② 水冷Cu製プレートにボンディングされた直径4インチの酸化鉛の焼結体 |
| 基板温度 | 600℃ |
| ガス | Ar/O ₂ |
| ガス圧 | 1.0 Pa |
| 基板-ターゲット間距離 | 135mm |
| 高周波電力 | ① チタン酸ジルコン酸鉛: 400W ② 酸化鉛: 0W~200W |
| 厚さ | 5000Å |

X線回折パターンから、チタニウム含有量が0atm%では酸化鉛の高周波電力を調整して鉛の欠乏分を補償しても所望のペロブスカイト型結晶構造は得られず、強誘電体相ではないパイロクロア相が生成した。またこの薄膜上に上部電極として

金を蒸着し、コンデンサとして特性を評価したところ強誘電体に特有な電気変位Dと電界Eとの間にヒステリシス曲線は得られず、比誘電率も低い値であった。それに対し、チタニウムを0.1atm%を含む下部電極上ではペロブスカイトの(111)配向膜が得られた。さらにチタニウム量を増加させたものでは酸化鉛による鉛の補償が少なくとも(111)配向膜が得られるようになった。しかしチタニウム含有量が4.0atm%を超えるあたりから基板との反応物と思われるピークが現れた。これはチタニウム含有量の多いものでは高温で不安定となり誘電体層と反応を起こすためであり、好ましくない。ペロブスカイト(111)配向膜の(222)のピークのロッギングカーブの半値全幅は約2°であり、窒化チタニウム層を形成した下地電極層を反映した配向度を示した。窒化チタニウム層を形成しない比較例では約4°であり、窒化チタニウム層を形成することにより下地電極層及び誘電体層の配向性が向上することがわかった。ペロブスカイトの(111)配向膜上に上部電極と

して金を蒸着し、コンデンサとして特性を評価したところ強誘電体に特有な電気変位Dと電界Eとの間にヒステリシス曲線がいずれの試料においても観測された。第6図にチタニウム含有量1.0atm%下地基板上的チタン酸ジルコン酸鉛強誘電体層のD-Eヒステリシス曲線を示す。この曲線から算出される残留分極は0.25C/m²であった。窒化チタニウム層を形成しないチタニウム含有量1.0atm%下地基板上的チタン酸ジルコン酸鉛強誘電体層のD-Eヒステリシス曲線を第7図に示す。このようにヒステリシスを示す薄膜は得られるが、残留分極は0.15C/m²であり、配向性の違いによる特性低下が見られた。さらにこれらの誘電体層の漏れ電流を測定したところ、配向性の低い比較例では10⁻⁷A/cm²なのに対し、実施例では10⁻⁷A/cm²と1ケタ改善された。またチタニウム含有量が5.0atm%の膜についても上部電極として金を蒸着し、コンデンサとして特性を評価したところ、漏れ電流が大きく測定は不可能であった。

シリコン単結晶基板の表面に酸化膜を形成せずに窒化チタニウムを介して白金とチタニウムから成る下地電極層を形成した実施例と、シリコン単結晶基板の表面に直接白金とチタニウムから成る下地電極層を形成した比較例を作成した。窒化チタニウムを介して白金とチタニウムから成る下地電極層を形成した実施例では酸化膜上での実施例と同様の結果が得られた。しかし、シリコン単結晶基板の表面に直接白金とチタニウムから成る下地電極層を形成した比較例ではシリコンとの反応でシリサイドが形成し、電極としての性能が低下するとともに、その上に誘電体膜をスパッタしてもペロブスカイトもバイロクロアも生成しなかった。

以上の結果をまとめて表9に示す。

またシリコン単結晶基板上に窒化チタニウムを介して白金とジルコニウムあるいは白金とニオブ、あるいは白金とタンタル、あるいは白金とタングステン、あるいは白金とモリブデンとからなる下地電極層を形成した実施例についても表9にあら

せて示した。この結果からチタニウムだけでなくジルコニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデンについてもペロブスカイト型結晶構造の形成に効果があることがわかった。

表9 実施例及び比較例の諸特性

| | 酸化膜 | TiN膜 | 含有量 | 剥離強度 | 誘電体膜の構造 | 強誘電特性 |
|--------|-----|------|-------------|------|---------|-------|
| 実施例9-1 | なし | あり | Ti/Pt=0.001 | △ | ペロブスカイト | 良好 |
| 実施例9-2 | なし | あり | =0.1 | ○ | ペロブスカイト | 良好 |
| 実施例9-3 | なし | あり | =0.2 | ○ | ペロブスカイト | 良好 |
| 実施例9-4 | なし | あり | =0.3 | ○ | ペロブスカイト | 良好 |
| 実施例9-5 | なし | あり | =0.4 | ○ | ペロブスカイト | 良好 |
| 実施例9-6 | あり | あり | =0.1 | ○ | ペロブスカイト | 良好 |
| 比較例9-1 | あり | あり | =0 | △ | バイロクロア | なし |
| 比較例9-2 | あり | あり | =0.5 | ○ | 電極との反応物 | 測定不可 |
| 比較例9-3 | あり | なし | =0 | × | バイロクロア | なし |

| | | | | | | |
|-------------|----|----|---------------|---|---------|------|
| 比較例 9-4 | あり | なし | $Ti/Pt=0.001$ | × | ペロブスカイト | あり |
| 比較例 9-5 | あり | なし | $\frac{1}{2}$ | ○ | ペロブスカイト | あり |
| 比較例 9-6 | あり | なし | $\frac{1}{2}$ | ○ | 電極との反応物 | 測定不可 |
| 比較例 9-7 | なし | なし | $\frac{1}{2}$ | — | シリサイド形成 | 測定不可 |
| 実施例 9-7 | なし | あり | $Zr/Pt=0.139$ | ○ | ペロブスカイト | あり |
| 実施例 9-8 | なし | あり | $Nb/Pt=0.139$ | ○ | ペロブスカイト | あり |
| 実施例 9-9 | なし | あり | $Ta/Pt=0.099$ | ○ | ペロブスカイト | あり |
| 実施例 9-10 | なし | あり | $W/Pt=0.106$ | ○ | ペロブスカイト | あり |
| 実施例 9-11 | なし | あり | $Mo/Pt=0.179$ | ○ | ペロブスカイト | あり |

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明によれば、ペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体薄膜が容易に得られる電子部品構造を得ることができる。

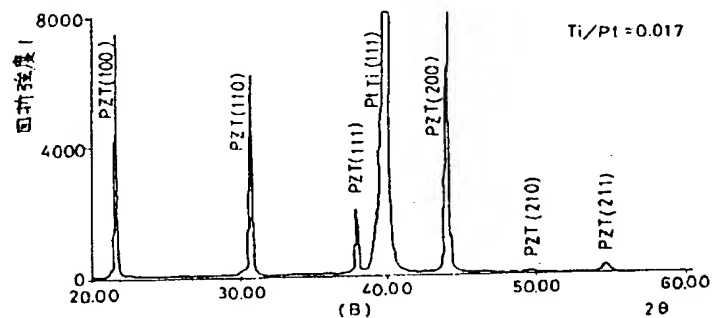
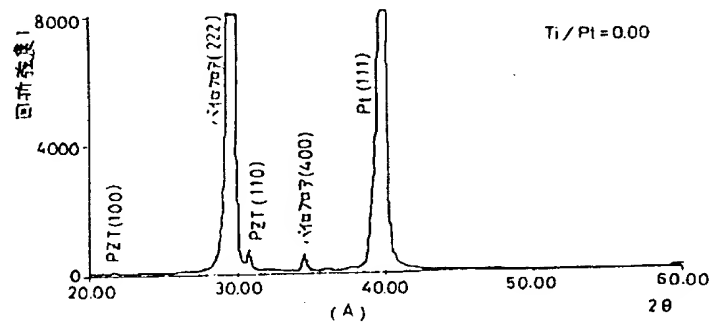
またシリコン基板上などに導電層を介して下地電極層を形成することにより、シリコン拡散層等

との接合が良好でかつ基板と電極、あるいは誘電体薄膜との間で反応を起こすことを防止するとともに、下地電極層上に所望のペロブスカイト型結晶を有する誘電体薄膜を容易に配向性良く形成することができ、高温でも下地電極層が安定である。これにより誘電体の漏れ電流を低減し、強誘電体の残留分極を増大させ、劣化を緩和するなど良好な誘電特性を発揮でき、高集積化に貢献する。また下地電極層の密着強度を増加させ、信頼性の向上に寄与する。

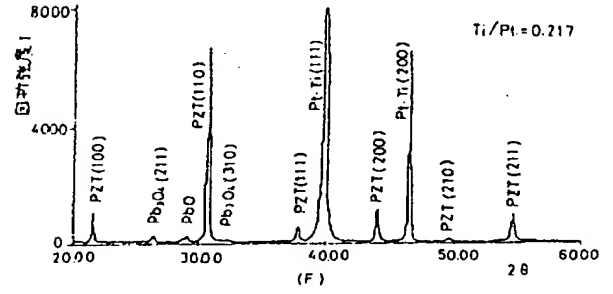
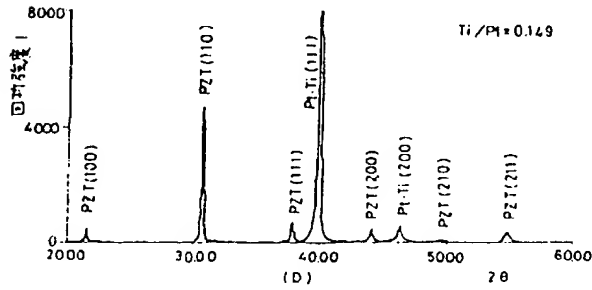
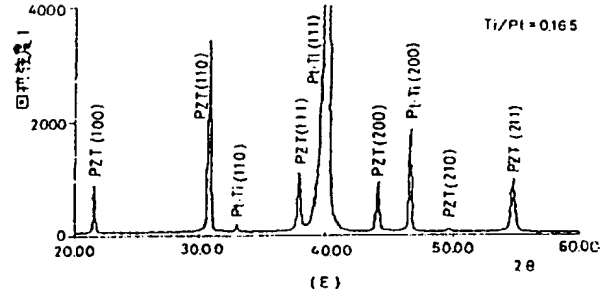
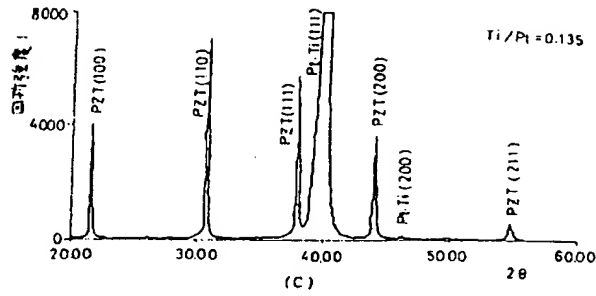
4. 図面の簡単な説明

第1図及び第3図はX線回折チャート図、第2図及び第4図及び第6図及び第7図はヒステリシス曲線図、第5図及び第8図は電子部品の断面図。

代理人 弁理士 則 近 藤 佑

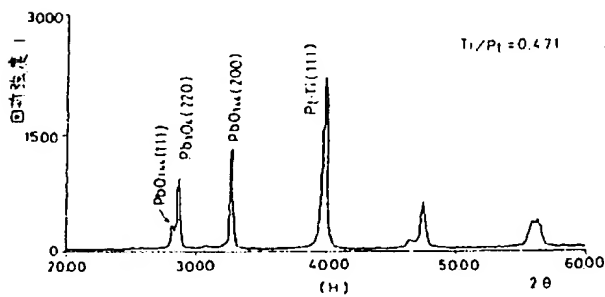
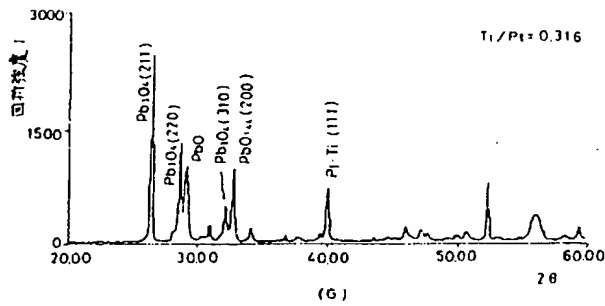


第 1 図

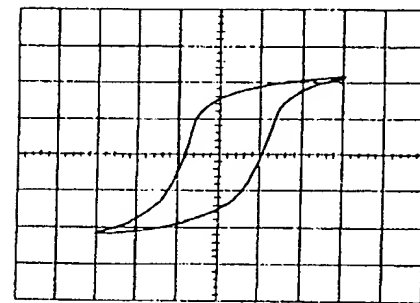


第 1 図

第 1 図

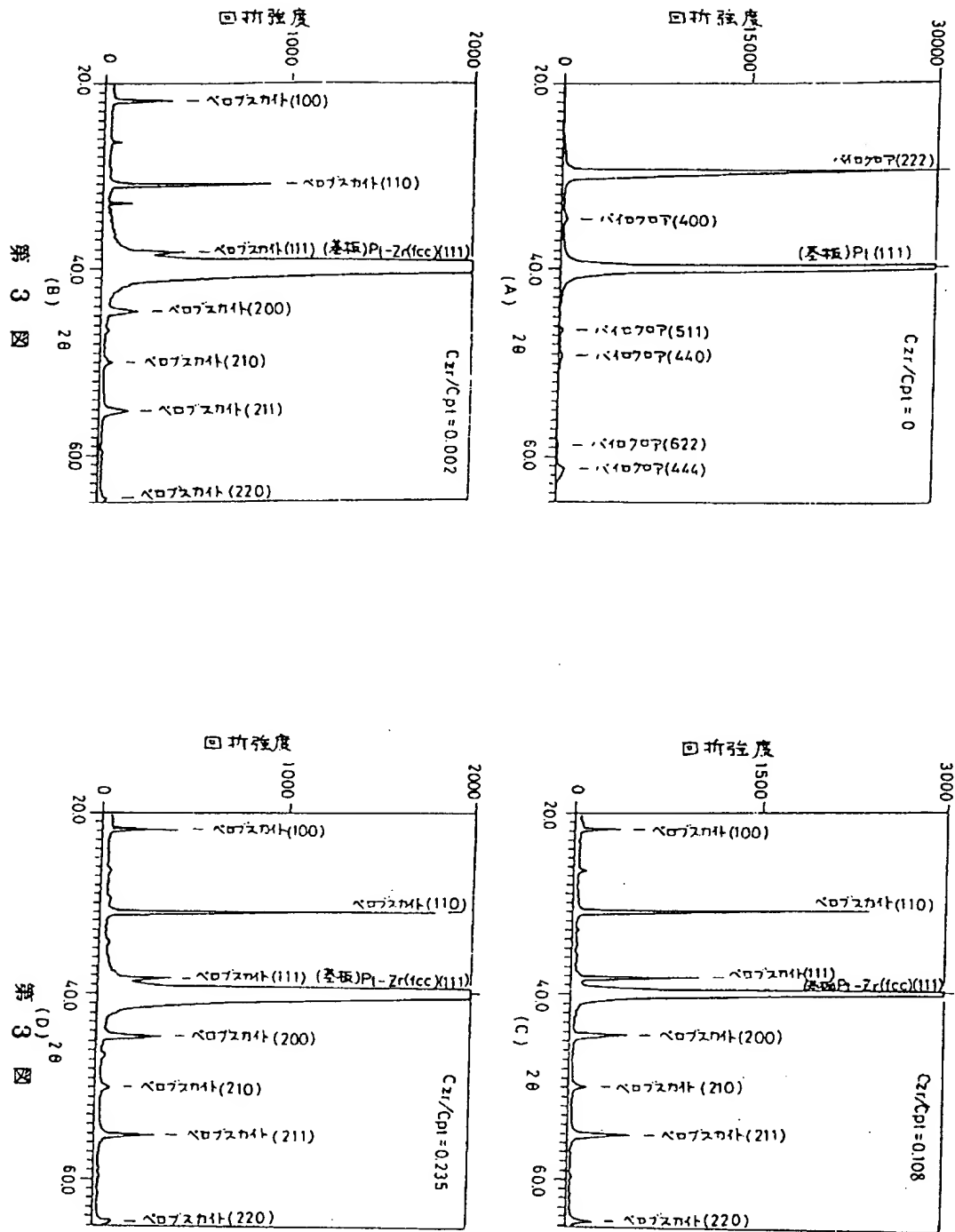


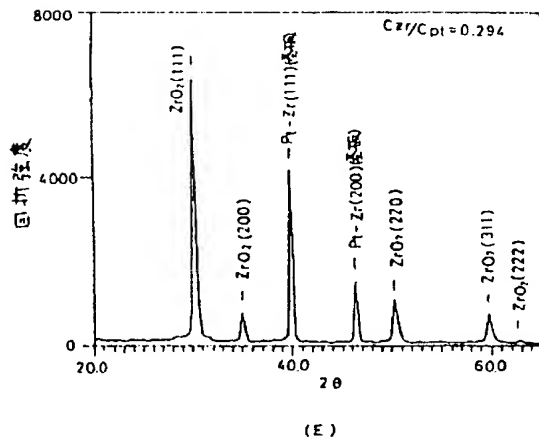
第 1 図



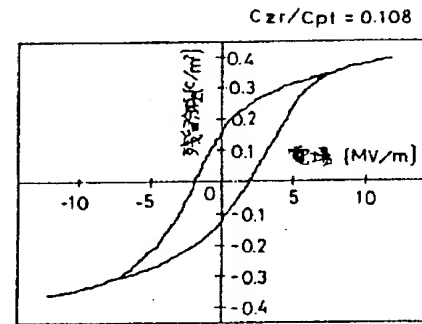
横軸(電界) : 7.7V/μm/目盛
縦軸(分極) : 0.12 c/m²/目盛

第 2 図



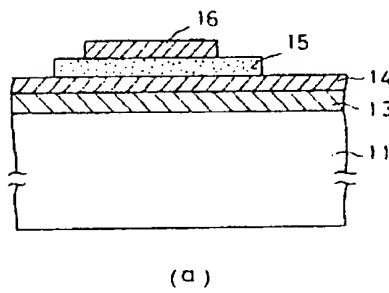


第 3 図

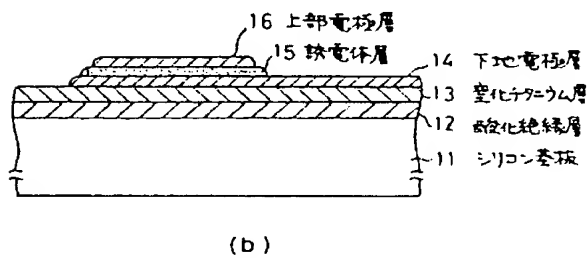


Czir/Cpt = 0.108 の白金ジルコニウム基板上に作成したジルコニア・チタン酸塩のD-Eヒステリシス環線

第 4 図

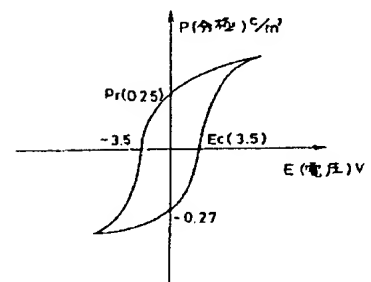


(a)

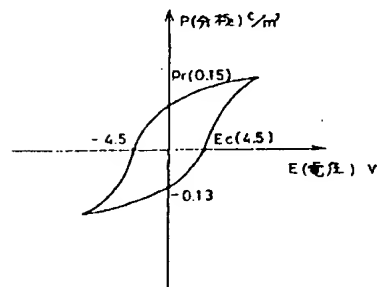


(b)

第 5 図



第 6 図



第 7 図

